

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

[12] 发明专利申请公开说明书

H01M 4/26

H01M 4/52

H01M 4/32

H01M 10/30

[21] 申请号 98104495.6

[43]公开日 1998年10月7日

[11] 公开号 CN 1195204A

[22]申请日 98.2.20

[30]优先权

[32]97.3.27 [33]JP[31]075399/97

[71]申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本国大阪府

[72]发明人 林 圣 富冈克行

森下展安 生驹宗久

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

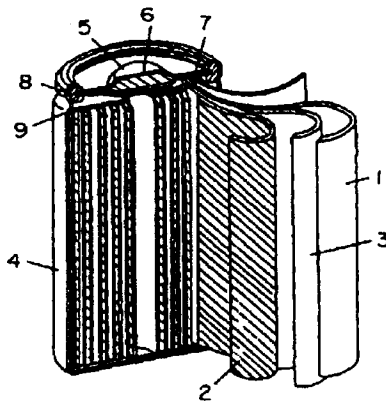
代理人 章鸣玉

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 蓄电池及其制造方法

[57]摘要

本发明提供了在较广温度范围内具有高容量，而且具有良好放电与充电循环使用寿命的蓄电池。这种蓄电池具备镍正极、负极和电解材料，前述的镍正极包含导电性载体和被附着于前述载体的氢氧化镍粉末。氢氧化镍粉末具有 X 射线衍射峰中 (001) 面的半宽度在 0.65 度以下、且前述 (001) 面的 (峰强度/半宽度) 值在 10,000 以上的结晶性。前述的镍正极包含 (a) 被固溶于前述氢氧化镍粉末中的至少一种选自钴、镉、锌以及镁的元素，(b) 至少一种选自钇、镱、铟、铪、铌、钽、钙以及铍的元素。



(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种蓄电池, 其特征在于, 具备镍正极、负极和电解材料, 前述的镍正极包含具有 X 射线衍射峰中(001)面的半宽度在 0.69 度以下的结晶性的氢氧化镍粉末。
5

2. 如权利要求 1 所述的蓄电池, 其特征还在于, 前述的氢氧化镍粉末还具有前述(001)面的(峰强度/半宽度)值在 9,500 以上的结晶性。

3. 如权利要求 2 所述的蓄电池, 其特征还在于, 前述的氢氧化镍粉末近似于球状。

10 4. 如权利要求 2 所述的蓄电池, 其特征还在于, 前述的镍正极包含(a)前述的氢氧化镍粉末和(b)被固溶于前述氢氧化镍粉末中的至少一种选自钴、镉、锌以及镁的元素。

5. 如权利要求 2 所述的蓄电池, 其特征还在于, 前述的镍正极包含(a)前述的氢氧化镍粉末和(b)至少一种选自钇、镱、铟、铪、铌、钽、钡、钙以及铍的元素。

15 6. 如权利要求 2 所述的蓄电池, 其特征还在于, 前述的镍正极包含(a)前述的氢氧化镍粉末; (b)被固溶于前述氢氧化镍粉末中的至少一种选自钴、镉、锌以及镁的元素; (c)至少一种选自钇、镱、铟、铪、铌、钽、钡、钙以及铍的元素。

7. 如权利要求 2 所述的蓄电池, 其特征还在于, 前述的镍正极具备导电性载体和被附着在前述载体上的前述氢氧化镍粉末。

20 8. 如权利要求 7 所述的蓄电池, 其特征还在于, 是通过将包含前述氢氧化镍粉末和溶剂的糊状物(浆糊状物质)附着在前述载体上, 干燥被附着的前述糊状物后制成的。

9. 如权利要求 8 所述的蓄电池, 其特征还在于, 前述的糊状物中还包含被固溶于前述氢氧化镍粉末中的至少一种选自钴、镉、锌以及镁的元素。

25 10. 如权利要求 8 所述的蓄电池, 其特征还在于, 前述的糊状物中还包含至少一种选自钇、镱、铟、铪、铌、钽、钡、钙以及铍的元素。

11. 如权利要求 8 所述的蓄电池, 其特征还在于, 前述的载体为多孔发泡镍, 前述的氢氧化镍粉末被填充到前述发泡镍的前述多孔中。

30 12. 如权利要求 2 所述的蓄电池, 其特征还在于, 前述的负极为吸藏氢的合金。

13. 如权利要求 2 所述的蓄电池, 其特征还在于, 前述的电解物质为碱性电解液。

14. 一种蓄电池用镍正极的制造方法, 其特征在于, 由 4 个步骤组成:



(a)调制具有 X 射线衍射中(001)面的半宽度在 0.69 度以下的结晶性的氢氧化镍粉末的步骤;

(b)调制包含前述氢氧化镍粉末和溶剂的糊状物的步骤;

(c)前述糊状物附着于导电性载体的步骤;

5 (d)干燥被附着于前述载体的前述糊状物的步骤。

15 15. 如权利要求 14 所述的蓄电池用镍正极的制造方法,其特征还在于,前述的氢氧化镍粉末还具有前述(001)面的(峰强度/半宽度)值在 9,500 以上的结晶性。

10 16. 如权利要求 14 所述的蓄电池用镍正极的制造方法,其特征还在于,前述的调制氢氧化镍粉末的步骤包括将硫酸镍水溶液、氢氧化钠水溶液与配位剂混合的步骤。

17. 如权利要求 14 所述的蓄电池用镍正极的制造方法,其特征还在于,前述的调制氢氧化镍粉末的步骤包括将(a)硫酸镍水溶液, (b)氢氧化钠水溶液, (c)至少一种选自钴、镉、锌以及镁的元素的硫酸盐混合的步骤。

15 18. 如权利要求 15 所述的蓄电池用镍正极的制造方法,其特征还在于,前述的调制糊状物的步骤中的前述糊状物至少还含有一种选自钴、镉、锌以及镁的元素。

19. 如权利要求 15 所述的蓄电池用镍正极的制造方法,其特征还在于,前述的调制糊状物的步骤中的前述糊状物至少还含有一种选自氢氧化钴、氢氧化镉、氢氧化锌、氢氧化镁、氧化钴、氧化镉、氧化锌以及氧化镁的化合物。

20 20. 如权利要求 15 所述的蓄电池用镍正极的制造方法,其特征还在于,前述糊状物中至少还含有一种选自钇化合物、镱化合物、铟化合物、铷化合物、铯化合物、钡化合物、钙化合物以及铍化合物的化合物。

25 21. 如权利要求 15 所述的蓄电池用镍正极的制造方法,其特征还在于,前述的调制糊状物的步骤中的前述糊状物至少还含有一种选自 Y_2O_3 、 $Y(OH)_3$ 、 Er_2O_3 、 In_2O_3 、 Sb_2O_3 、 $BaSO_4$ 、 $Ca(OH)_2$ 以及 BeO 的化合物。

22. 如权利要求 15 所述的蓄电池用镍正极的制造方法,其特征还在于,前述步骤(c)中的载体为多孔发泡镍,前述的糊状物被填充到前述发泡镍的前述多孔中。

说明书

蓄电池及其制造方法

5 本发明关于被用于镍·氢蓄电池、镍·镉电池等蓄电池的镍电极活性物质以及使用了这种镍电极活性物质的碱性蓄电池用镍正极。

近年,随着便携式电话、PHS、笔记本电脑等便携式通讯工具以及会产生较高温度的机器的普及,人们在追求小型轻量就能够具有高附加价值的高能量密度的同时,还希望获得在高温气氛中具有各种良好电池特性的蓄电池。而且,希望
10 能够开发作为电动车用电源的具有高能量密度的新的蓄电池。这种蓄电池能够在温度范围较广的气氛中使用。

为了满足这些需求,在镍·镉电池(以下简称为镍镉电池)的领域,使用历来烧结式镍正极的镍镉电池正向高容量化的方向发展。而且,开发了利用比烧结式镍的容量高出 30-60 % 的发泡金属为基板的镍正极的高能量密度镍镉电池。更开
15 发出了负极为吸藏氢的合金的镍·氢蓄电池。这种镍·氢蓄电池具有使用烧结式镍正极的镍镉电池 2 倍以上的高容量。

为了提高这些高容量碱性蓄电池正极的能量密度,可以较高密度在烧结式镍多孔体、具有高多孔性(90 % 以上)的三维发泡镍多孔体以及镍纤维多孔体等中填充氢氧化镍粉末。其结果是,对应于历来烧结式镍正极 $400-450\text{mAh/cm}^2$ 的能量
20 密度,现在烧结式镍正极的能量密度已经提高到了 $450-500\text{mAh/cm}^2$, 发泡金属式镍正极的能量密度提高到了 $550-650\text{mAh/cm}^2$ 。

但是,这些镍正极有一个共同的不足之处,那就是与其常温附近的能量密度相比,处于高温气氛中的能量密度较低的问题。这是因为高温气氛中充电时,进行氢氧化镍被充电成氢氧化氧化镍反应的同时,容易引起生成氧的反应的缘故。
25 即由于正极发生了生成氧的反应,使氢氧化镍不能被充分充电成氢氧化氧化镍,这是引起氢氧化镍利用率降低的原因。

为了解决以上问题,提出了以下的各种方法。

(1)在正极中填充氧化镉粉末或氢氧化镉粉末的方法。

(2)使氢氧化镍粉末内部包含镉氧化物的方法(日本专利公开公报昭 61-
30 104565 号)。

(3)使正极中含有包含钇、铟、铋、钡或铍等元素的化合物的方法(日本专利公开公报平 4-248973 号)。

(4)对应于 X 射线衍射中(101)面峰强度的(001)面峰强度的比在 1.0-1.3 的范围

内，使用(101)面的峰半宽度(以下略称为 FWHM)在 0.8-1.1 度的氢氧化镍粉末的方法(日本专利公开公报平 7-94182 号)。

历来提出的上述方法(1)以及(2)中，通过在氢氧化镍粉末内部包含镉氧化物或使镉氧化物与氢氧化镍粉末共存，能够在高温气氛中提高氢氧化镍的利用率。

5 但是，添加了镉氧化物的情况下，高温气氛中氢氧化镍的利用率约为 80 % 的程度，为了进一步提高高温气氛中氢氧化镍的利用率，有必要增大氢氧化镍内部和镍正极中的镉氧化物的添加量。另一方面，增大了镉氧化物的添加量后，虽然在高温气氛中可将氢氧化镍的利用率提高到约 90 % 的程度，但是却引起了常温附近氢氧化镍的利用率反而被降低了的问题。

10 而且，从近年的环境问题考虑，不含有重金属镉的镍·氢蓄电池正倍受瞩目。但是，从氢氧化镍等正极中除去镉氧化物后，高温气氛中氢氧化镍的利用率降低到了约 50-约 60 % 的程度，在此状态下制成的电解液较少的密闭型镍·氢蓄电池则有循环使用寿命较短的问题。

15 前述的方法(3)中，在作为活性物质的镍氧化物的表面吸附钇、铟或铈等化合物，增大了高温气氛下充电时作为竞争反应的生成氧的反应的过电压，提高了从氢氧化镍到氢氧化氧化镍的充电效率，可望能够达到在高温气氛中提高氢氧化镍利用率的效果。但是，即使单用这种方法，由于在糊状物中的添加剂的分布不均一，溶解不充分，所以也不能充分获得预期的利用率提高的效果，要得到显著的效果就必须多加添加剂。因此与前述镉氧化物的情况一样，会妨碍电池的高容量化。

20 前述的方法(4)是改进氢氧化镍粉末自身性质的方法。对应于 X 射线衍射中(101)面峰强度的(001)面峰强度的比在 1.0-1.3 的范围内，使用(101)面的峰半宽度在 0.8-1.1 度的氢氧化镍粉末。但是，原料中使用了 Na_2CO_3 ，使氢氧化镍中残存了大量碳酸根，经过充放电循环后内部阻抗提高，可能会显著降低循环使用寿命。

25 本发明的目的是获得在较大温度范围内能够实现高容量的、充电与放电循环使用寿命有所提高的、有效的镍电极用活性物质。

本发明的蓄电池由镍正极、负极和电解材料组成，前述的镍正极包含具有 X 射线衍射中(001)面的半宽度在 0.69 度以下的结晶性的氢氧化镍粉末。

30 特别好的是前述的氢氧化镍粉末还具有前述(001)面“峰强度/半宽度”的值在 9,500 以上的结晶性。

特别好的是前述的镍正极包含(a)被固溶于前述氢氧化镍粉末中的至少一种选自钴、镉、锌以及镁的元素和(b)前述的氢氧化镍粉末。

特别好的是前述的镍正极包含(a)至少一种选自钇、镱、铟、铪、铌、钽、钡、钙



以及铍的元素和(b)前述的氢氧化镍粉末。

特别好的是前述的镍正极具备导电性载体和被附着于前述载体的前述氢氧化镍粉末。

本发明的蓄电池用镍正极的制造方法包括以下四步：

- 5 (a)调制具有 X 射线衍射中(001)面的半宽度在 0.69 度以下的结晶性的氢氧化镍粉末的步骤；
- (b)调制包含前述氢氧化镍粉末和溶剂的糊状物的步骤；
- (c)前述糊状物附着于导电性载体的步骤；
- (d)干燥被附着于前述载体的前述糊状物的步骤。

- 10 特别好的是前述的氢氧化镍粉末还具有前述(001)面“峰强度/半宽度”的值在 9,500 以上的结晶性。

特别好的是前述调制氢氧化镍粉末的步骤包括混合硫酸镍水溶液、氢氧化钠水溶液、配位剂和 pH 调整剂的步骤。

- 15 特别好的是前述调制糊状物的步骤中的前述糊状物至少还含有一种选自钴、镉、锌以及镁的元素。

特别好的是前述调制糊状物的步骤中的前述糊状物至少还含有一种选自氢氧化钴、氢氧化镉、氢氧化锌、氢氧化镁、氧化钴、氧化镉、氧化锌以及氧化镁的化合物。

- 20 特别好的是前述糊状物中至少还含有一种选自钇化合物、镱化合物、铟化合物、铈化合物、铈化合物、钡化合物、钙化合物以及铍化合物的化合物。

利用上述构成就能够在较大温度范围内实现高容量。特别是在约 45 °C - 约 60 °C 范围的高温下增加电池容量。更能够在较大温度范围内显著提高放电与充电的循环使用寿命。

图 1 表示的是由本发明的实施例所得的氢氧化镍结晶构造的模拟图。

- 25 图 2 表示的是由本发明的实施例所得的氢氧化镍的 X 射线衍射测定图。

图 3 表示的是使用了由本发明的实施例所得的正极制成的电池的截面图。

图 4 表示的是用于本发明的蓄电池的镍正极的一个实施例中的制造方法的流程图。

- 30 图中，1 为负极、2 为正极、3 为隔离物、4 为外壳、5 为端子、6 为安全阀、7 为封口板、8 为绝缘密封圈、9 为正极聚集体。

本发明着眼于用于电池正极的活性物质——氢氧化镍粉末的结晶性，特别是在 X 射线衍射测定的(001)面的衍射线中显现出半宽度与峰强度之间具有相关性的氢氧化镍粉末。通过使用具有特殊结晶性的氢氧化镍粉末，能够在较广的温度范围内提高蓄电池的容量，并延长电池的使用寿命。

即所用的电池正极活性物质为结晶的 X 射线衍射峰(001)面的半宽度在 0.69 度以下、(001)面的峰强度/半宽度在 9,500 以上的氢氧化镍粉末。使用氢氧化镍粉末中至少固溶了一种以上选自钴、镉、锌、镁等元素的正极活性物质时，能够显著发挥上述效果。用具有以上特性的氢氧化镍制成的碱性蓄电池用镍正极，由于其中至少包含一种选自钇、镱、铒、铥、镱、钕、钙以及铍等元素的化合物，所以，更能够在高温气氛中提高充电效率。其结果是提供了在较广温度范围内能够使用的高性能的碱性蓄电池。

而且，作为钇、镱、铒、铥、镱、钕、钙以及铍等元素的化合物，可以使用其氧化物、氢氧化物以及各种盐等。

本发明所用的氢氧化镍粉末特别好的是具有 X 射线衍射峰中(001)面的半宽度在 0.65 度以下、(001)面的(峰强度/半宽度)值在 10,000 以上的结晶性的氢氧化镍粉末。

(001)面的半宽度在 0.70 以上时，前述的效果不明显。(峰强度/半宽度)的值在 9,500 以下时，前述的效果也不明显。

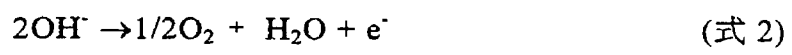
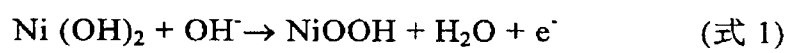
本发明的镍电极用活性物质的一例氢氧化镍粉末的结晶构造的模拟图如图 1 所示。

图 1 所示的氢氧化镍为 β -Ni(OH)₂。

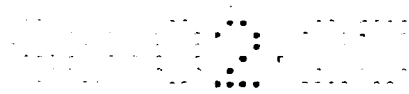
氢氧化镍粉末的结晶的 X 射线衍射中，(001)面的半宽度在 0.69 度以下，特别好的是在 0.65 度以下。而且，(001)面的(峰强度/半宽度)的值在 9,500 以上，特别好的是在 10,000 以上。氢氧化镍粉末的(001)面方向的结晶性、晶体成长性以及结晶均一性都较好。

具有以上特性的氢氧化镍的晶体混乱度较小，晶体自身的导电性有所提高。由于晶体的混乱度较小，(式 1)所示的从氢氧化镍到氢氧化氧化镍的反应就能够均一地进行。

(式 1)所示的反应是电池的充电反应，(式 1)的反应会影响高温气氛中的充电效率。



一般发生(式 1)所示的充电反应和(式 2)所示的竞争反应两种。(式 2)所示的竞争反应是生成氧的反应，较好的是不发生(式 2)的反应。特别是能够通过提高氢氧化镍的导电性，和使充电反应均一地进行来抑制(式 2)的竞争反应，其结果是充电效率得到提高。而且，充放电反应均一地进行抑制了活性物质的过度充电引起的 γ 型氢氧化氧化镍的生成，也抑制了活性物质的膨润等，其结果是电池的使用寿命有所延长。



此外，使用了在具有上述结晶性的氢氧化镍粉末中固溶了至少一种选自钴、镉、锌、镁的元素的正极活性物质的电池，或正极糊状物中含有至少一种选自钇、镱、铟、铋、钡、钙以及铍等元素的化合物的正极活性物质的电池，由于各自的物质效果和协同效应，使生成氧的过电压上升；抑制了生成氧的反应；并进一步提高了高温气氛中的充电效率。通过具有上述结晶性的氢氧化镍与各种添加剂的组合，提供了在较广温度范围内使用寿命较长的碱性蓄电池。

以下对本发明的蓄电池的实施例进行说明。

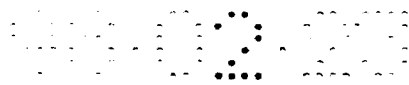
实施例 1

10 用于本实施例的蓄电池的镍正极的制造方法概述如图 4 所示。本实施例所用的氢氧化镍是将硫酸镍水溶液和氢氧化钠水溶液混合后制成的。为了使其中的镍等金属离子稳定化，还添加了作为配位剂的氨。用氢氧化钠水溶液处理制得的氢氧化镍以除去氢氧化镍中的硫酸离子等不纯物，然后水洗、干燥。这样处理后得到的氢氧化镍粉末的平均粒径约为 $10\mu\text{m}$ ，呈球状。为了控制氢氧化镍的结晶性，
15 可以调整原料溶液的浓度、混合比、氨的添加量、温度以及 pH，制成各种不同的氢氧化镍。表 1 所示的是通过所得的各种氢氧化镍的 X 射线衍射测定，获得的半宽度以及峰强度的物性值。X 射线衍射测定使用的是理学电机制造的ガイガフレックス RAD-IIIA，管电压为 40kV，管电流为 40mA，狭缝的 DS/SS 为 1 度，RS 为 0.3mm，使用的靶/单色光镜为 Cu/C。图 2 表示的是 X 射线衍射测定结果
20 中的一例。表 1 所示的各种氢氧化镍的物理性质。DS 表示发散狭缝(divergence slit)，SS 表示散射狭缝(scatter slit)，RS 表示接收狭缝(receiving slit)。

表 1. 各种氢氧化镍的物理性质

No.	(001)面的半宽度	(001)面的(峰强度/半宽度)
1	0.70	9000
2	0.70	10000
3	0.65	9000
4	0.65	10000
5	0.65	11000
6	0.60	9000

25 使用了本实施例的氢氧化镍粉末的镍正极是经过以下各步制成的。按照重量比为 100： 7： 5： 3 的比例混合制得的氢氧化镍粉末、钴粉末、氢氧化钴粉末和氧化锌粉末。在这些混合物中添加水，研合，制成糊状物。然后，将这种糊状



混合物填充到作为导电性载体的孔隙率为 95 %、表面密度为 300g/cm² 的发泡状镍多孔体中，使之干燥。接着，对其加压或压延，制得片状成型物。根据规定的尺寸(厚度： 0.5mm，宽度： 35mm，长度： 110mm)将其切断，制成具有 1000mAh 的理论容量的各种镍正极。所用的载体较好的是发泡状镍多孔体，但对其没有限定，也可以使用具有导电性的基材。

用上述制得的各种正极，制成正极的电池容量被限定，而理论容量为 1000mAh 的 AA 密闭型镍·氢蓄电池。制成的电池的构造如图 3 所示。

图 3 中，负极 1 使用的是吸藏氢的合金(MmNi_{3.6}Co_{0.7}Al_{0.3}， Mm 为稀土金属混合物)。镍正极 2 使用的是上述制得的活性物质。在这些片状的负极 1 与镍正极 2 之间插入被磺化的聚丙烯隔离物，卷成旋涡状，再插入带有负极端子的外壳 4 中。然后，在外壳 4 中注入 2.0cm³ 在比重为 1.3 的氢氧化钾水溶液中溶解了 20g/L 氢氧化锂的碱性电解液。接着，将装有安全阀 6 的封口板 7 插入绝缘密封圈 8，这样就把外壳 4 的开口部封住了。此外，正极 2 与封口板 7 通过正极集电体 9 互相电连通，在封口板 7 上形成正极端子 5。

利用表 1 所示的各种氢氧化镍制得的正极制成各种电池，调查这些正极活性物质的利用率。把电池分别放置在 25℃、35℃、45℃、55℃ 这些不同的温度气氛中，以 0.1C 的充电率充电 15 小时。然后，再在 25℃ 的温度气氛中放置 3 小时。接着，在 25℃ 的温度气氛中以 0.2C 的放电率，放电至 1.0V。在以上条件下进行充电和放电的各种电池在各温度气氛中的 2 次循环的放电容量如表 2 所示。

表 2
在各种温度充电时的 25℃ 温度环境下的放电容量

No.	25℃ mAh	35℃ mAh	45℃ mAh	55℃ mAh
1	960	940	450	280
2	955	935	445	275
3	965	945	445	270
4	960	945	580	480
5	970	945	585	490
6	960	940	455	300

如表 2 所示，使用了(001)面的半宽度在 0.7 度以上、(001)面的(峰强度/半宽度)值在 10,000 以下的氢氧化镍的电池(表 2 中的试样 No.1、2、3、6)在高温气氛中，特别在 45℃ 以上的温度气氛中放电容量降低。对应于此，使用了(001)面的半宽度在 0.65 度以下、(001)面的(峰强度/半宽度)值在 10,000 以上的氢氧化镍

的电池(表 2 中的试样 No.4、5)在高温气氛中的放电容量降低幅度较小。

然后, 在 25℃、35℃、45℃、55℃ 这些不同的温度气氛中, 以 1C 的充电率充电 1.3 小时, 再以 1C 的放电率放电至 1.0V。反复进行这样的充电与放电, 对应初期的放电容量判定 40 % 劣化时的电池寿命。对电池循环使用寿命的调查
5 结果如表 3 所示。

表 3
各种温度下的循环使用寿命试验

No.	25℃循环	35℃循环	45℃循环	55℃循环
1	550	530	500	400
2	540	525	495	395
3	545	540	505	400
4	750	745	720	695
5	740	740	705	690
6	580	585	555	450

如表 3 所示, (001)面的半宽度在 0.69 度以下的试样(试样 No.3、4、5、6)与 0.70 度以上的试样(试样 No.1、2)相比, 其在高温下的劣化较少。特别是(001)面的(峰强度/半宽度)值在 9,500 以上的试样(试样 No.4、5)在以上所有温度气氛中的循环使用寿命都有所提高, 而且, 充电放电反应都能够均一进行。
10

如上所述, 使用了(001)面的半宽度在 0.69 度以下的氢氧化镍粉末的电池在高温气氛中的寿命有所延长。使用具有(001)面的半宽度在 0.69 度以下、且(峰强度/半宽度)值在 9,500 以上的结晶性的氢氧化镍后, 获得了高温气氛中容量降低较少, 且能够反复进行充电放电的使用寿命较长的电池。
15

特别好的是使用具有(001)面的半宽度在 0.65 度以下、而且(峰强度/半宽度)值在 10,000 以上的结晶性的氢氧化镍。

此外, 如本实施例所述的, 即使是不含有其他添加剂的电极也能够获得上述的良好效果。即在电极的组成中, 能够增加相当于减少了的添加剂量的氢氧化镍的量, 其结果是上述效果更加明显。
20

实施例 2

所用的氢氧化镍是固溶了钴以及锌的球状氢氧化镍粉末($\text{Co/Zn} = 1.5/4$), 使用表 4 所示的各种添加剂, 按照 100: 7: 5: 3: 1 的重量比混合氢氧化镍粉末、钴粉末、氢氧化钴粉末、氧化锌粉末以及各种添加剂, 利用这些材料制成与实施例 1 同样的正极板。然后利用以上的各种正极板制成各种电池, 进行与实施例 1 相同的试验。所用的氢氧化镍 X 射线衍射测定的(001)面的半宽度为 0.65 度。
25

峰强度/半宽度为 11,000。使用了各种正极板制成的电池的试验结果如表 4 所示。

表 4
在加入添加剂与各种温度条件下充电时的
25 °C 温度环境下的放电容量

No.	添加剂	25 °C mAh	35 °C mAh	45 °C mAh	55 °C mAh
7	没有	970	945	585	490
8	Y ₂ O ₃	965	945	900	850
9	Y(OH) ₃	970	955	905	840
10	Yb ₂ O ₃	960	950	895	845
11	Er ₂ O ₃	965	940	900	840
12	In ₂ O ₃	970	945	895	835
13	Sb ₂ O ₄	965	950	905	840
14	BaSO ₄	970	950	900	835
15	Ca(OH) ₂	970	955	895	835
16	BeO	965	945	900	825

如表 4 所示，使用了在氢氧化钠中添加了代表钇、镱、铟、铈、镧、钡、钙以及铍的化合物的 Y₂O₃、Y(OH)₃、Er₂O₃、In₂O₃、Sb₂O₃、BaSO₄、Ca(OH)₂ 以及 BeO 的正极活性物质的电池在 45 °C 以上温度气氛中的容量有所增加。

然后，在 25 °C、35 °C、45 °C、55 °C 这些不同的温度气氛中，以 1C 的充电率充电 1.3 小时，再以 1C 的放电率放电至 1.0V。反复进行这样的充电与放电，对应初期的放电容量判定 40 % 劣化时的电池寿命。对电池循环使用寿命的调查结果如表 5 所示。

表 5

在加入添加剂与各种温度条件下充电时的
25℃温度环境下的循环使用寿命试验

No.	25℃循环	35℃循环	45℃循环	55℃循环
7	740	740	705	690
8	880	860	800	780
9	870	855	795	775
10	875	860	800	760
11	880	870	805	775
12	900	880	810	765
13	890	870	800	780
14	885	875	795	755
15	875	860	805	765
16	890	875	800	770

5 如表 5 所示,全部试样的电池在 25℃-55℃的全部温度气氛中其循环使用寿命都有所提高,而且,进行均一地充电放电反应。

如上所示,使用了包含具有规定结晶性的氢氧化镍与添加剂的正极活性物质后,能够制得在较广温度气氛中容量稳定的使用寿命较长的电池。

而且,本实施例中使用的是固溶了钴以及锌的氢氧化镍,使用固溶了镉、镁
10 的氢氧化镍的电池也能够获得同样的效果。所用的添加剂为 Y_2O_3 、 $Y(OH)_3$ 、 Er_2O_3 、 In_2O_3 、 Sb_2O_3 、 $BaSO_4$ 、 $Ca(OH)_2$ 以及 BeO , 使用了其他的钇、镱、铟、铊、铋、钡、钙以及铍的化合物的电池也能够获得同样的效果。

此外,固溶了钴、镉、锌、镁等元素的氢氧化镍是通过在混合 $NiSO_4$ 水溶液与 $NaOH$ 水溶液的过程中,添加它们的 SO_4 盐制得。

15 如上所述,利用本发明的构成,获得了具有在较广温度范围内能够得到高容量、充电与放电的循环使用寿命能够延长等良好性能的碱性蓄电池用镍电极活性物质、使用了此活性物质的镍正极以及使用了这种镍正极的蓄电池。

而且,通过使用本发明的特殊的氢氧化镍粉末,即使是不加添加剂的电极也能够获得与上述同样的效果,所以,在活性物质的组成中,能够增加相当于减少
20 了的添加剂量的氢氧化镍的量,其结果是,上述的效果更加明显。

说明书附图

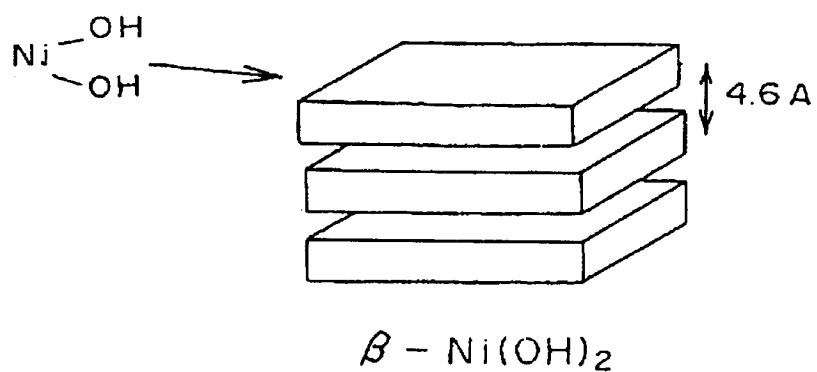


图 1

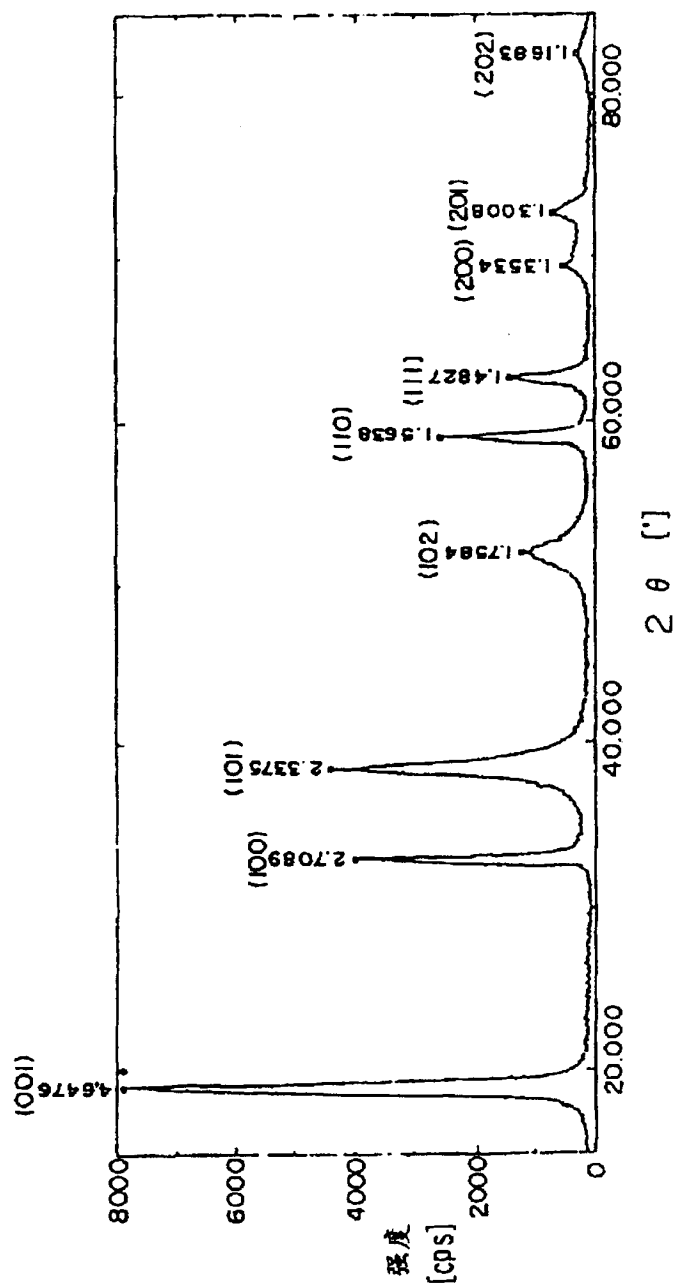


图 2

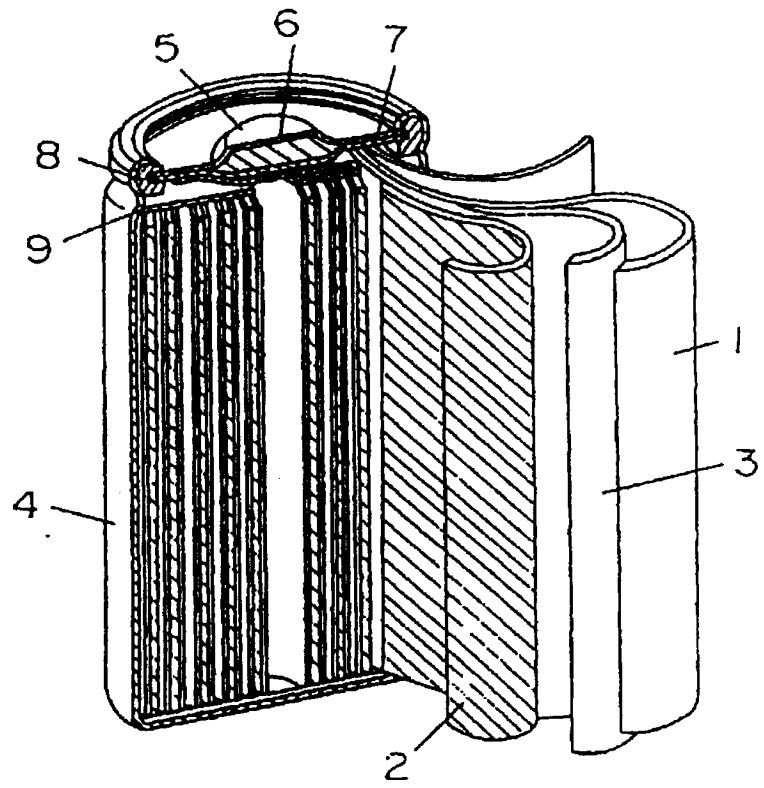


图 3

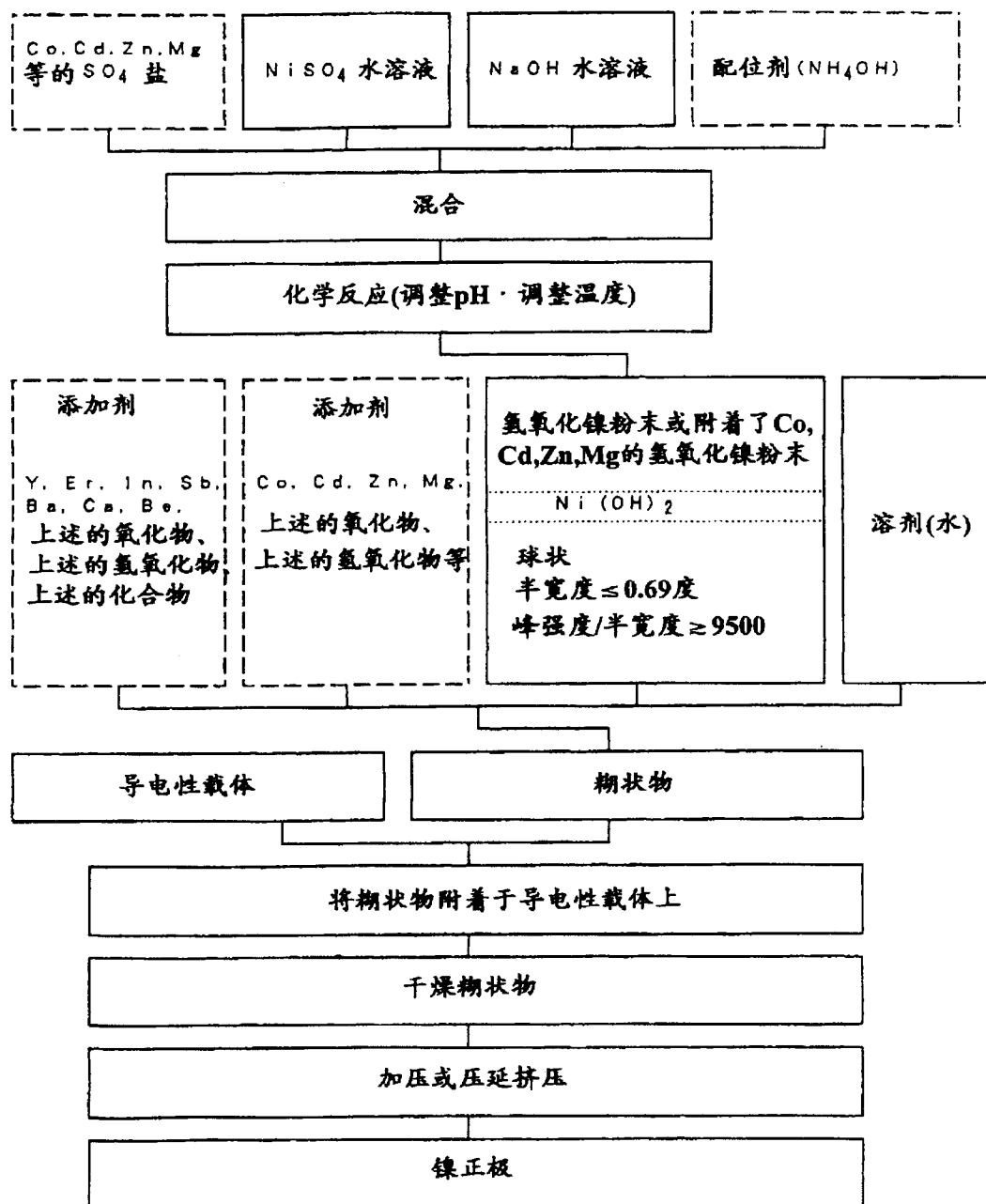


图 4